بررسی استحاله‌ی فازی گرافیت‌زایی در فولاد هایپریوتکتویید CK100 *

(یادداشت پژوهشی)

سید امین رونقی[۱]		علیرضا کیانی رشید[۲]

چکیده

در این تحقیق، پدیده‌ی گرافیت‌زایی در فولاد هایپریوتکتویید تجاری نوع CK100 با ساختار اولیه‌ی مارتنزیتی طی عملیات حرارتی بازپخت بررسی شده است. مشاهدات انجام شده به وسیله‌ی میکروسکپ‌های نوری و الکترونی روبشی نشان دادند که ذرات گرافیت به دلیل تجزیه‌ی کاربیدهای حاصل از تاب‌کاری ریزساختار مارتنزیتی، در زمینه‌ی فریتی شکل گرفته‌اند. افزون بر این، با انجام آزمون‌های دیلاتومتری، رفتار گرافیت‌زایی فولاد مذکور در دماهای متفاوت تاب‌کاری بررسی شد، و پس از تحلیل داده‌های حاصل از آن، پیروی این استحاله‌ی فازی از رابطه‌ی جانسن- مِل – آورامی مورد تأیید قرار گرفت. در ادامه، به کمک داده‌های به دست آمده از نمودارهای دیلاتومتری، نمودار TTT مربوط به استحاله‌ی گرافیت‌زایی در گستره‌ی دمایی مورد مطالعه ترسیم شد و دمای بهینه برای گرافیت‌زایی به دست آمد.

واژه‌های کلیدی گرافیت‌زایی، فولاد هایپریوتکتویید CK100، دیلاتومتری، استحاله‌ی فازی.

The Study of Graphitization Process in Hypereutectoid Steel CK100

S.A.Rounaghi		A.R.Kiani-Rashid

Abstract

In present research, the graphitization behaviour of the hypereutectoid steel CK100 with the initial martensitic microstructure has been studied. The optical and scanning electron microscopic observations showed that the graphite particles were formed within the ferritic matrix due to the dissociation of carbides during annealing of the martensitic steel. The graphitization behaviour of the steel was examined at various temperatures using the dilatometric tests, and the results obtained from these tests were consistent with those predicted by the Johnson-Mehl-Avrami equation. Moreover, the TTT diagram corresponding to the graphitization phenomenon was obtained from the results of dilatometric tests and then, the optimum temperature of the graphitization was determined.

Key Words Graphitization, Hypereutectoid steel CK100, Dilatometry, Phase transformation.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۸۹/۳/٤ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۸۹/۱۱/۱۱ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی دکترای مهندسی مواد، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

(۲) نویسنده‌ی مسوول: دانشیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد ، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

مقدمه

فرایند گرافیت‌زایی در فولاد با تجزیه‌ی فاز سمنتیت به فریت و گرافیت انجام می‌شود [7-1]. علی‌رغم آن‌که گرافیت گونه‌ی پایداری از کربن به‌شمار می‌آید [8]، در فولادهای تجاری بیش‌تر فاز نیمه پایدار سمنتیت وجود دارد، و این بیان‌گر عدم دست‌یابی به شرایط تعادلی و یا حضور عناصر آلیاژی پایدار کننده‌ی کاربید است. در فولادهای تجاری معمولی، عناصر آلیاژی مانند کرُم و منگنز در فاز کاربید تجمع یافته و منجر به کاهش انرژی آزاد سمنتیت می‌شوند [9] و به این ترتیب، کاهش نیروی محرکه برای گرافیت‌زایی (ΔG) را به‌دنبال دارند. بنابراین، گرافیت‌زایی در فولادهای حاوی این عناصر مستلزم سپری شدن زمان زیادی است که این بنا به ملاحظات اقتصادی، مقرون به صرفه نیست [13-10].

گرافیت یکی از بهترین روان‌کارهای جامد شناخته شده است، و حضور آن در ساختار نهایی آلیاژهای آهنی عاملی برای بهبود مقاومت به سایش، قابلیّت ماشین‌کاری و خودروان‌کاری آن‌هاست [14]. یکی از واضح‌ترین مزیت‌هایی که ساختارهای فولادی گرافیت‌زایی شده دارند این است که از آنها می‌توان به‌عنوان جای‌گزین فولادهای حاوی گوگرد و سرب، با دامنه‌ی گسترده‌ای از کاربرد در صنایع خودروسازی، استفاده کرد. این نوع فولادها به‌دلیل حضور عناصر گوگرد و سرب، اثرات زیست محیطی مخربی بر جای می‌گذارند [15].

بر اساس شواهد تجربی [6-4]، فولادهای مارتنزیتی و بینیتی از مستعدترین ریزساختارها برای گرافیت‌زایی برخوردارند [16]. افزون بر این، در برخی از تحقیقات با پیروی از سینتیک گرافیت‌زایی در فولادهای کارسرد شده، از رابطه‌ی جانسن- مِل- اَورامی (Johnson–Mehl–Avrami) استفاده شده است [17]. بنابراین، در این تحقیق سعی شده است تا با تغییر ریزساختار اولیه‌ی فولاد به مارتنزیتی و در مراحل بعدی عملیات حرارتی، ثابت‌های رابطه‌ی اَورامی به‌کمک روش‌های تحلیل عددی به‌دست آمده و به‌صورت کمّی و دقیق تجزیه و تحلیل شوند. افزون بر این، با بررسی نمودارهای دیلاتومتری در دماهای متفاوت، دمای بهینه برای ایجاد ساختار گرافیتی در کوتاه‌ترین زمان ممکن به‌دست آمده است.

روش تحقیق

فولاد مورد استفاده در این تحقیق یکی از انواع فولادهای هایپریوتکتویید غیرآلیاژی، با نام تجاری CK100، بوده است. ترکیب شیمیایی این فولاد در جدول (۱) آمده است. برای بررسی رفتار گرافیت‌زایی در این فولاد، افزون بر روش‌های متداول، از آزمون دیلاتومتری استفاده شد. آزمون دیلاتومتری به وسیله‌ی دستگاه Linseis مدل ۲۱۷۱ انجام گرفت. نمونه‌های آزمون استوانه‌ای شکل به قطر ٤ و طول ۱۸ میلی‌متر بودند. نمونه‌های دیلاتومتری قبل از آستنیته شدن برای ایجاد ریزساختار مارتنزیتی، با ماده‌ی محافظ (با نام تجاری Carbostop) پوشش داده شدند تا از وقوع کربن‌زدایی از سطح و اکسایش آن‌ها در کوره جلوگیری شود. مرحله‌ی آستنیته کردن به‌مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۹۰۰ ^{o}C درون کوره‌ی الکتریکی انجام شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد هایپریوتکتویید CK100 مورد استفاده در این تحقیق بر حسب درصد وزنی

عنصر	C	Si	S	P	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Al
CK100	۰/۹۴۹	۰/۲۱۳	۰/۰۱۲	۰/۰۱۷	۰/۳۳۹	۰/۰۴۷	۰/۰۶۱	۰/۰۰۸	۰/۰۷۶	۰/۰۱۷

نمونه‌های دیلاتومتری پس از پایان زمان آستنیته شدن، بی‌درنگ درون آب با دمای محیط سریع سرد شدند. نمونه‌ها پس از پوشش‌دهی مجدد با لایه‌ی محافظ در برابر کربن‌زدایی، درون دستگاه دیلاتومتری قرار داده شدند. نمونه‌ها با نرخ ثابت افزایش دما (۱۰۰ ºC/min)، درون دستگاه دیلاتومتری در دماهای بین ºC ۷۰۰- ۶۰۰ به‌صورت تک‌دما و به‌مدت زمان‌های متفاوت حرارت دیدند. بازه‌ی زمانی برای هر نمونه بر حسب دمای انتخابی متفاوت بود، به‌گونه‌ای که زمان نگه‌داری در گستره‌ی ٤۰ تا ۷۰ ساعت متغیر در نظر گرفته شد.

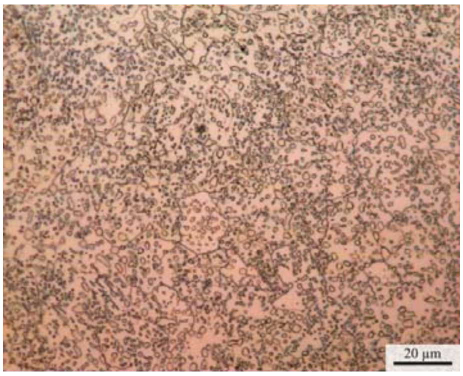
با تحلیل داده‌های به‌دست آمده از آزمون‌های دیلاتومتری به‌کمک نرم‌افزار اُریژن (Origin)، نمودارهای تجربی به‌دست آمده بر روی تابع‌های ریاضی موجود در این نرم‌افزار منطبق شدند، و تابع ریاضی مربوط به هر نمودار به‌طور مستقیم تعیین شد. با ترسیم مجدد این تابع‌ها و برون‌یابی آن‌ها به‌ازای زمان‌های طولانی‌تر از ۷۰ ساعت، زمان دقیق پایان استحاله‌ی فازی گرافیت‌زایی مربوط به هر نمونه‌ی دیلاتومتری قابل تعیین خواهد بود. پس از انجام آزمون، مقاطعی از نمونه‌های دیلاتومتری تهیه شدند و پس از آماده‌سازی سطح آن‌ها به‌روش‌های مرسوم متالوگرافی، به وسیله‌ی محلول نایتال ۲ درصد حکّاکی شدند. ریزساختار نمونه‌ها به‌کمک میکروسکپ‌های نوری و الکترونی روبشی (مدل Zeiss 1450VP) مطالعه شدند.

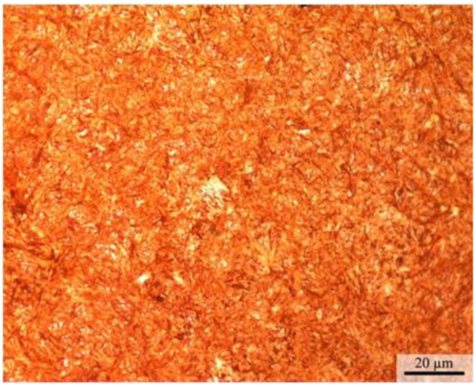
نتایج و بحث

شکل (۱) ریزساختارهای فولاد اولیه با سمنتیت کروی و مارتنزیتی را قبل از فرایند گرافیت‌زایی نشان می‌دهد. در شکل (۲ – الف و ب)، ریزساختار فولاد گرافیت‌زایی شده پس از تاب‌کاری فولاد مارتنزیتی (در دمای ºC ۶۷۰ به مدت ٦۰ ساعت) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ذرات گرافیت در زمینه‌ی فریتی همراه با کاربیدهای باقی‌مانده تشکیل شده‌اند. میزان فاز گرافیت در این نمونه به‌کمک تحلیل تصویرهای میکروسکپ نوری برابر با ۳/٤ درصد سطحی محاسبه شد.

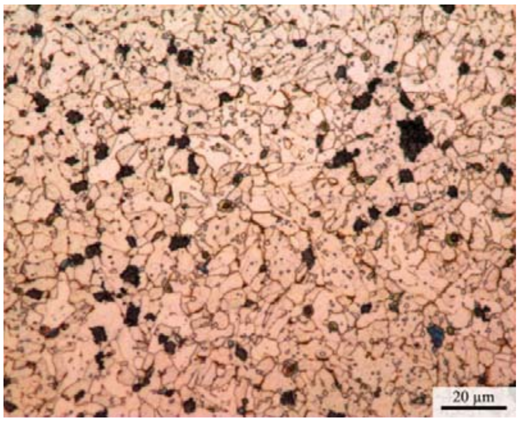
رابطه‌ی جانسن- مِل- اَورامی. در شکل (۳)، رفتار گرافیت‌زایی نمونه‌های مارتنزیتی در گستره دمای ۶۰۰-۷۰۰ºC بر اساس نتایج آزمون‌های دیلاتومتری نمایش داده شده است. همان‌طور که در نمودارهای شکل (۳) مشاهده می‌شود، نتایج با رابطه‌ی جانسُن- مِل- اَورامی تطابق دارند [18,19]. این رابطه به‌صورت زیر بیان می‌شود:

$$X = 1 - \exp(-kt^{n}) \qquad (۱)$$

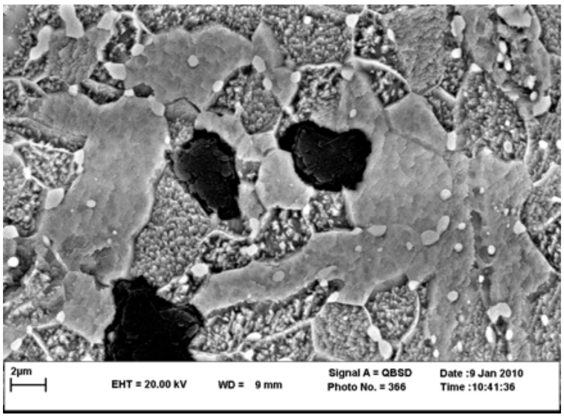

(الف)


(ب)

شکل ۱ الف): ریزساختار اولیه‌ی فولاد شامل سمنتیت کروی در زمینه‌ی فریتی، ب): ریزساختار فولاد مارتنزیتی



(الف)



(ب)

شکل ۲ الف): ریزساختار فولاد گرافیت‌زایی شده پس از ۶۰ ساعت تاب‌کاری در دمای $670\ ^{o}C$ با ریزساختار اولیه‌ی مارتنزیتی، ب): تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی از ریزساختار تصویر (الف)

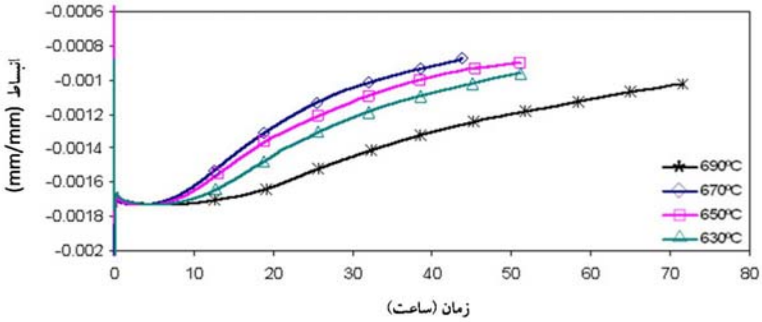
در این رابطه، X کسر حجمی استحاله‌ی انجام شده، t زمان، k ضریب وابسته به دما، و n توان واکنش می‌باشد. مقدار t از رابطه‌ی زیر به‌دست می‌آید:

$$t = t_{total} - t_{incubation} \quad (۲)$$

در رابطه‌ی (۲)، t_{total} زمان سپری شده از آغاز آزمون دیلاتومتری و $t_{incubation}$ زمان نهفتگی می‌باشد که از شروع آزمون دیلاتومتری تا آغاز استحاله‌ی گرافیت‌زایی محاسبه می‌شود.

مقادیر $t_{incubation}$ در دماهای مختلف که با توجه به داده‌های شکل (۳) به‌دست آمده‌اند، در جدول (۲) آورده شده‌اند. زمان‌های اشاره شده در شکل (۳) نیز همان t_{total} هستند. با در اختیار داشتن مقادیر $t_{incubation}$ و t_{total} و با استفاده از رابطه‌ی (۲)، t را می‌توان محاسبه کرد. مشاهده می‌شود که مقدار $t_{incubation}$ برای همه‌ی نمونه‌ها بیش از ۵ ساعت محاسبه شده است. این مقدار بسیار بیش‌تر از زمان لازم برای انجام استحاله‌های مربوط به بازپخت ریزساختار مارتنزیتی در دماهای مذکور است. عدم تغییر نمودارهای دیلاتومتری در شکل (۳) بیانگر عدم وقوع تغییرات فازی در نمونه‌های تمپر شده است، و تغییرات به‌وقوع پیوسته پس از زمان نهفتگی به استحاله‌ی گرافیت‌زایی مربوط می‌شود.

نمودارهای دیلاتومتری در شکل (۳) به‌کمک نرم‌افزار اُریژن مجدداً بر حسب t (بجای t_{total}) ترسیم شدند، و نمودارهای حاصل با استفاده از تابع‌های موجود در این نرم‌افزار بر روی معادله‌ی ۱ انطباق داده شدند. شکل (٤) نمونه‌ای از این محاسبات را که توسط نرم‌افزار اُریژن در ارتباط با استحاله‌ی گرافیت‌زایی در دمای $٦٧٠\ ^{o}C$ انجام شده است، نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، معادله‌ی اَورامی پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار انطباق بسیار خوبی با داده‌های تجربی به‌دست آمده از آزمون دیلاتومتری دارد. به همین شکل، بقیه‌ی تابع‌ها مربوط به دماهای مختلف به‌کمک این نرم‌افزار به‌دست آمدند و نتایج حاصل در جدول (۳) نشان داده شده‌اند. با توجه به نتایج نشان داده شده در جدول (۳)، مقدار n در گستره‌ی ۱/۳ تا ۱/٤ محاسبه شده است، و این بیان‌گر وقوع فرایندهای جوانه‌زنی و رشد کنترل شده با نفوذ می‌باشد [19,20].

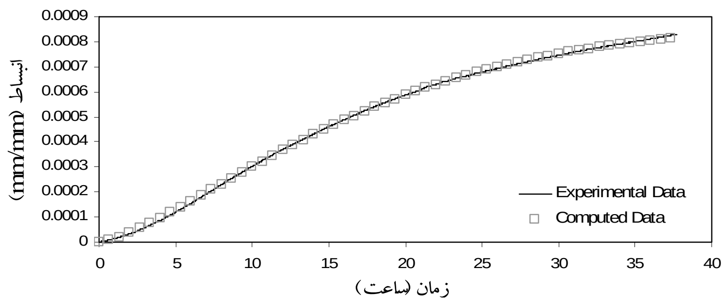


شکل ۳ نمودارهای حاصل از دیلاتومتری مربوط به استحاله‌ی گرافیت‌زایی در محدوده دمایی ^{o}C ۷۰۰–٦۰۰

جدول ۲ مقادیر زمان نهفتگی مربوط به نمونه‌های دیلاتومتری

در دماهای مختلف تاب‌کاری

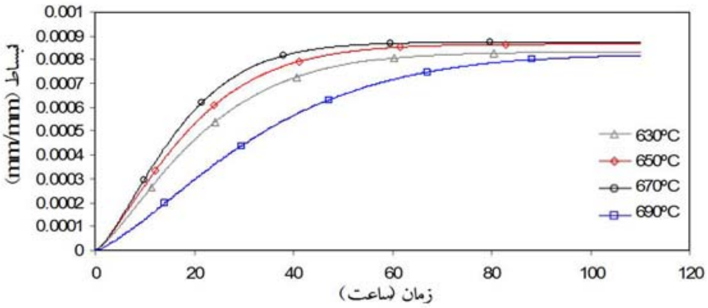
دما	$t_{incubation}$ (ساعت)
۶۳۰ ^{o}C	۸/۳۵
۶۵۰ ^{o}C	۶/۷۵
۶۷۰ ^{o}C	۵/۸۱
۶۹۰ ^{o}C	۱۱/۱۱



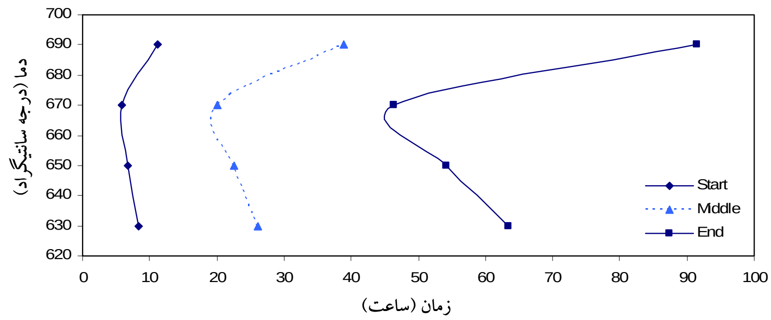
شکل ٤ انطباق کامل داده‌های به‌دست آمده از آزمون دیلاتومتری بر نمودار محاسبه شده توسط نرم‌افزار اُریژن در دمای ^{o}C ٦٧٠

ترسیم نمودار TTT مربوط به استحاله‌ی گرافیت‌زایی.

برای ترسیم این نمودار در گستره دمای ^{o}C ۷۰۰–٦۰۰، زمان‌های شروع ($t_{0.05}$) و پایان استحاله ($t_{0.95}$) می‌باید محاسبه شوند. زمان شروع استحاله را می‌توان از جدول (۲) به‌دست آورد. $t_{incubation}$ نشان‌گر زمان شروع استحاله‌ی گرافیت‌زایی یا $t_{0.05}$ است، امّا زمان پایان استحاله را نمی‌توان دقیقاً تعیین کرد، زیرا با توجه به شکل (۳)، تقریباً هیچ‌یک از نمودارها کامل نشده‌اند. برای رفع این مشکل، از روش تحلیل عددی که در بخش قبلی ذکر شد، کمک گرفته شد. برای این منظور، ابتدا تابع ریاضی به‌دست آمده در هر دما با توجه به نتایج جدول (۳) رسم شد، و پس از برون‌یابی این رابطه‌ها به‌ازای زمان‌های طولانی‌تر از آزمون‌های انجام شده، زمان پایان استحاله در دمای مربوطه مشخص شد (شکل (۵)). به این ترتیب، مقادیر $t_{0.05}$، $t_{0.5}$ و $t_{0.95}$ را می‌توان به‌کمک داده‌های به‌دست آمده از شکل (۵) تعیین کرد و در نتیجه، نمودار TTT مربوط به استحاله‌ی گرافیت‌زایی از ریزساختار اولیه‌ی مارتنزیتی را محاسبه و ترسیم کرد (شکل (٦)).



شکل ۵ برون‌یابی تابع‌های ذکر شده در جدول ۳ در گستره دمای ºC ۷۰۰–۶۰۰ بدون احتساب زمان نهفتگی



شکل ٦ نمودار TTT مربوط به استحاله‌ی گرافیت‌زایی در گستره دمای ºC ۷۰۰–٦۰۰

با کاهش دما تا زیر خط دمای A_1، یا پایین‌تر از دمای پایداری و انحلال کربن در آستنیت، نیروی محرکه برای گرافیت‌زایی افزایش می‌یابد. امّا سینتیک گرافیت‌زایی که با توجه به مقدار n در رابطه‌ی اَورامی تحت تأثیر نفوذ کربن قرار دارد، مطابق با قانون فیک با افزایش دما افزایش می‌یابد [21,22]. بنابراین، با توجه به تأثیر متقابل عوامل ترمودینامیکی و سینتیکی در نتیجه‌ی تغییرات دما و آنچه که در شکل (٦) مشاهده می‌شود، دماغه‌ی استحاله‌ی گرافیت‌زایی در دمای حدود ºC ٦٧٠ قرار دارد. به این ترتیب، گرافیت‌زایی در این دما نسبت به دماهای دیگر سریع‌تر و در کوتاه‌ترین زمان ممکن رخ می‌دهد.

افزون بر این، با توجه به افزایش شدیدتر زمان گرافیت‌زایی در دماهای بالاتر از ºC ٦٧٠، می‌توان نتیجه گرفت که در فولاد تجاری مورد مطالعه نقش عامل ترمودینامیکی (نیروی محرکه برای گرافیت‌زایی) بیش از عامل سینتیکی (نفوذ کربن) بوده است و در نتیجه، به‌عنوان عامل غالب در نظر گرفته می‌شود.

نتیجه‌گیری

۱– بر اساس نتایج به‌دست آمده از آزمون‌های دیلاتومتری، سینتیک استحاله‌ی گرافیت‌زایی از رابطه‌ی جانسن– مِل– اَورامی پیروی کرد. مقدار توان در این رابطه حدود ۱/۳ تا ۱/٤ به‌دست آمد که این نشان‌گر وقوع فرایندهای جوانه‌زنی و رشد کنترل شونده توسط نفوذ می‌باشد.

۲– با تحلیل عددی داده‌های به‌دست آمده از آزمون‌های دیلاتومتری مربوط به فولاد هایپریوتکتوید تجاری CK100، کوتاه‌ترین زمان ممکن برای گرافیت‌زایی ریزساختار مارتنزیتی این فولاد در دمای ºC ٦٧٠ حدود ٤٦ ساعت محاسبه شد.

۳– در فولاد تجاری مورد مطالعه، نقش نیروی محرکه

برای گرافیت‌زایی (عامل ترمودینامیکی) بیش از نفوذ کربن (عامل سینتیکی) بود.

قدردانی

بخش عمده‌ی این تحقیقات در آزمایشگاه‌های گروه مهندسی متالورژی و مواد در دانشگاه فردوسی مشهد انجام شده است که به‌این وسیله، از مساعدت پرسنل این آزمایشگاه‌ها قدردانی می‌شود. از همکاری جناب آقای مهندس ابراهیم ظهور کریمی و شرکت پارت‌سازان به‌خاطر تهیه‌ی تعدادی از تصویرهای میکروسکپ نوری تشکر می‌شود. افزون بر این، از مساعدت آقای پیام شایسته در انجام برخی از آزمایشات تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Andrew, J. H., and Lee, H., "Effect of cold-work on steel, Section IV-Effect of high-speed deformation on steel", *J. Iron Steel Inst.*, 165, pp. 145, (1950).
2. Smith, G. V., and Royle, B. W., "Compensated temperature parameters for correlating creep and creep rupture data", Trans. ASM, 48, pp. 320, (1955).
3. Rosen, A., and Taub, A., "The kinetics of graphitization in steel at subcritical temperatures", Acta Metall., 10, pp. 501, (1962).
4. Sueyoshi, H., and Suenaga, K., "Effects of pre-treatment on the graphitization behaviour in hypoeutectoid low alloy steel", Rev. Soc. Jap. Met., 42, pp. 676, (1978).
5. Samuels, L. E.,"*Light Optical Microscopy of Carbon Steels*", ASM, Metals Park, (1980).
6. He, K., Daniels, H. R., Brown, A., Brydson, R., Edmonds, D. V., "An electron microscopic study of spheroidal graphite nodules formed in a medium-carbon steel by annealing", Acta Materialia 55, pp. 2919–2927, (2007).
7. Bidash, V. I., and Prikhod'ko, A. I., "Graphitization of low-carbon steel during a spheroidizing anneal", Met. Sci. Heat Treat., 29, pp. 116, (1987).
8. Goldschmidt, H. J., "*Interstitial alloys*". Butterworths, London , pp. 4, 41, 114 – 120, (1967).
9. Zhukov, A., "News in Graphitization Theory. Thermodynamics of Graphitizing Iron Alloys", Metal Science and Heat Treatment, 26, pp.849-856, (1984).
10. Austin, C. R., and Fetzar, M.C., "Factors controlling graphitization of carbon steels at subcritical temperatures", Trans. ASM, 35, pp. 485, (1945).
11. Hickley, R. H., and Quarrell, A. G., "The graphitisation of steel at subcritical temperatures", *J. Iron Steel Inst*, 178, pp. 337, (1954).
12. Higgins, G. T., and Jeminson, G. V., "Observations of the role of aluminum, silicon, and nickel in the graphitization of high purity 0·15 per cent carbon steels", *J. Iron Steel Inst.,* 203, pp. 146, (1965).
13. Harris, J. E., Whiteman, J. A., and Quarrel, A. G., "Decomposition of cementite in steels at subcritical

temperatures", Trans. AIME, 233, pp.168, (1965).

14. Pierson, Hugh O., "*Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes Properties, Processing and Applications*", New Mexico, Published by William Andrew Inc., pp.100-104, (1993).

15. Takashi, I., Toshiyuki, M., "Bar and Wire Steels for Gears and Valves of Automobiles -eco-friendly free cutting steel without lead addition", JFE GIHO, No. 4, pp. 64–69, (2004).

16. Edmonds, D. V., "A high-resolution electron microscope study of the growth structure of graphite nodules in steel, Proceedings of 15th international congress on electron microscopy", Proceedings of 15th international congress on electron microscopy, Durban, South Africa, Physical, Materials and Earth Sciences, Microscopy Society of Southern Africa, Vol. 1, pp. 667–668, (2002).

17. Neri, M. A., Colás, R., Valtierra, S., "Graphitization in high carbon commercial steels", *J. of Materials Eng. and Performance*, 7, pp. 467-473, (1998).

18. Avrami, M., "Kinetics of Phase Change. I General Theory", *Journal of Chemical Physics*, pp. 1103–1112, (1939).

19. Avrami, M., "Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei", *Journal of Chemical Physics*, 8, pp. 212–224, (1940).

20. Christian, J. W., "*The Theory of Phase Transformations in Metals and Alloys*", 2nd ed., Oxford, Pergamon, pp. 538–546, (1975).

21. Abbaschian, R., and Reed-Hill, R. E., "*Physical Metallurgy Principles*", Cengage Learning, pp. 374-382, (2008).

22. Cahn, R. W., and Haasen, P., "*Physical metallurgy*", Vol. 2, Elsevier, pp.557-559, (1996).